

静电纺丝法制备空心钛酸锂材料

王瑜东^{1,2)}, 杨 凯^{1)✉}, 张明杰¹⁾, 李建玲²⁾, 高 飞¹⁾, 刘 皓¹⁾, 耿萌萌¹⁾

1) 中国电力科学研究院有限公司新能源与储能运行控制国家重点实验室,北京 100192
2) 北京科技大学冶金与生态工程学院,北京 100083
✉ 通信作者, E-mail: yangkai@epri. sgcc. com. cn

摘 要 为进一步提升钛酸锂材料的性能,本文在传统静电纺丝技术的基础上,将纺丝喷头改进成内外嵌套的同轴喷头,以两种溶液的形式进行同轴共纺,得到了具有空心结构的钛酸锂纤维丝。将其与传统静电纺丝法制备的实心结构钛酸锂纤维丝进行对比,结果表明:空心钛酸锂材料粒度均一、无团聚现象,材料具有明显的空心结构,结晶性能良好,比表面积是实心结构的 1.3 倍。形貌结构的改善极大地提高了空心钛酸锂材料的电化学性能,表现为小倍率下二者的放电比容量接近理论比容量,但在 20C 倍率下空心结构的钛酸锂材料优于实心钛酸锂,仍可达到 $130\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$,循环 200 周后容量保持率仍达 98%,具有良好的稳定性;循环伏安和交流阻抗曲线也表明:空心结构使得钛酸锂材料的极化程度减少,电化学反应阻抗降低,更有利于电化学反应的进行。

关键词 钛酸锂; 静电纺丝; 空心结构; 储能; 锂离子电池

分类号 TG142. 71

Fabrication of hollow lithium titanate material by electrospinning

WANG Yu-dong^{1,2)}, YANG Kai^{1)✉}, ZHANG Ming-jie¹⁾, LI Jian-ling²⁾, GAO Fei¹⁾, LIU Hao¹⁾, GENG Meng-meng¹⁾

1) State Key Laboratory of Operation and Control of Renewable Energy & Storage Systems, China Electric Power Research Institute. Beijing 100192, China
2) School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China
✉ Corresponding author, E-mail: yangkai@epri. sgcc. com. cn

ABSTRACT Lithium titanate ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LTO) is an important material to be used as an anode for LIBs (Li^+ ion battery). LTO is a zero-strain material (*i. e.*, no structural change occurs during Li insertion/extraction). Although LTO is a very safe material that can be used as an anode material in high and low temperature environment, its rate capability is compromised by its low electronic conductivity and poor Li^+ diffusion coefficient. In the recent years, considerable research around the world has focused on improving LTO rate performance. Efforts to achieve better electrical conduction between LTO particles have included LTO particle size control, conductive-material surface coatings, and alien ion doping. However, in this study electrochemical properties were improved by changing the morphology of LTO. Based on traditional electrospinning technology, LTO fibers with a hollow structure were produced using a nested coaxial nozzle modified from the conventional spinning nozzle and coaxial cospinning with two different solutions. A comparison of this results with those of solid LTO prepared by traditional electrospinning technology demonstrates that hollow LTO is characterized by uniform particle size and no agglomeration, along with an obvious hollow structure, clear crystal lattice stripes, and good crystallization property. The specific surface of this hollow LTO is 1.3 times than its solid counterpart. This morphological change greatly improves the electrochemical performance of the material. Although the discharge specific capacities of both the solid and hollow LTO are close to the theoretical value for small ratios, the hollow LTO is superior to its solid counterpart at 20C. The discharge specific capacity of the hollow LTO can reach $130\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ at 20C, and after 200 cycles, its capacity retention ratio remains at 98%, which suggests good

stability. Cyclic voltammetry and AC impedance curves also show that the hollow structure reduces the degree of polarization and the electrochemical reaction impedance of LTO, which makes LTO more conducive to electrochemical reaction.

KEY WORDS lithium titanate; electrospinning; hollow structure; energy storage; lithium-ion battery

采用大规模储能技术,有利于促进可再生能源发展,缓解用电供需矛盾. 电池储能作为电能存储方式的一个重要分支,以其具有配置灵活、响应速度快、不受地理资源等外部条件限制等优点,已成为主流的储能方式. 在电池储能中,锂离子电池凭借能量转换效率高、循环寿命长等优势,成为应用最广的电池储能技术. 以钛酸锂材料作为负极材料的新型锂离子电池,因其具有长寿命(可达 12000 次以上)、安全性好等突出优点,成为最具应用前景的储能电池之一^[1-3].

钛酸锂的制备方法各式各样,包括传统的高温固相法、溶胶凝胶法、水热合成法、模板法、静电纺丝法等^[4-10]. 不同方法制备的钛酸锂材料,形貌不同,团聚程度各异,电化学性能差距较大. 在众多的钛酸锂制备方法中,静电纺丝法凭借高压静电作用,将前驱体溶液进行拉伸,从而得到没有团聚现象的纳米钛酸锂纤维丝,其电化学性能显著优于传统方法制备的钛酸锂材料^[11].

传统静电纺丝法只能制备 100 ~ 1000 nm 钛酸锂纤维丝,对其比面积的优化有一定的局限性,但通过形貌的修饰可进一步提高钛酸锂纤维丝的比表面积^[12-13]. 同轴静电纺丝原理是基于静电纺丝技术,将纺丝喷头改进,从单一溶液变化到两种溶液. 纺丝过程中,形成复合泰勒锥,从而制备得到具有空心结构的钛酸锂材料^[14-15].

1 实验原理与内容

同轴静电纺丝法制备空心钛酸锂材料的流程如图 1 所示,其中,内层溶液起到支撑外部溶液的作用,以保证材料的空心结构的形成;外部溶液为前驱体溶液,也是钛酸锂材料主要的形成来源.

1.1 钛酸锂纤维丝制备

利用同轴静电纺丝法,配备两种纺丝溶液来获得前驱体纤维丝,其中内部纺丝溶液为聚乙烯吡咯烷酮(PVP)与无水乙醇的混合溶液,外部纺丝溶液为 PVP、无水乙醇、无水醋酸锂、钛酸锂异丙酯、冰醋酸的混合溶液. 内层纺丝液(PVP)质量浓度范围一般控制在 $0.015 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$,而外层纺丝液质量浓度控制在 $0.03 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$,随后在外层溶液中加入 5 mL 冰醋酸,0.5923 g 无水醋酸锂和 3.1588 g 质量分数为 98% 的钛酸异丙酯. 纺丝温度为 42°C ,纺丝间距为

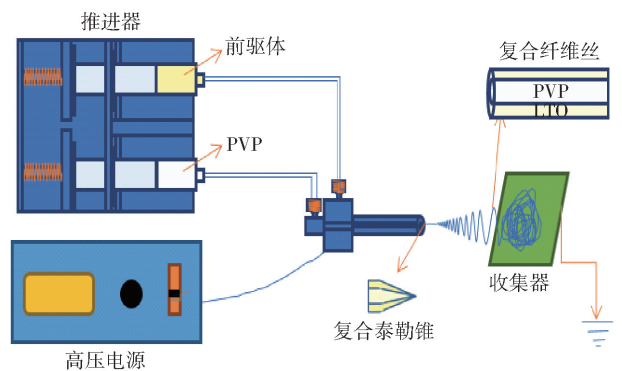


图 1 空心钛酸锂纤维丝制备流程示意图

Fig.1 Schematic of the simple synthetic route of hollow lithium titanate nanofibers

12 cm,工作电压为 25 kV.

纺丝结束后,将纤维丝尽快转移到马弗炉中进行煅烧. 升温制度为:从室温以 $2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率升温至 600°C ,保温 2 h 后继续以 $2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 750°C ,保温 5 h 后随炉温冷却. 最终得到空心钛酸锂纤维丝.

用单喷头静电纺丝技术将钛酸锂前驱体溶液进行电纺,并煅烧得到实心钛酸锂纤维丝. 其中该钛酸锂前驱体溶液与同轴静电纺丝外部纺丝溶液原料配比保持一致,煅烧过程也如前所述.

为方便描述,以下将空心钛酸锂材料简称为 HLTO,实心钛酸锂材料简称为 SLTO.

1.2 纽扣电池制备

分别以空心钛酸锂材料和实心钛酸锂材料作为正极,以 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiPF_6 /乙酯(EC) + 碳酸二甲酯(DMC) (张家港国泰华荣化工新材料有限公司)作为电解液,EC 和 DMC 的体积比为 1:1,聚乙烯/聚丙烯(PE/PP)复合隔膜(Asahi Kasei)作为隔膜,纯锂片作为负极,在充满氩气的手套箱内部制备纽扣电池. 将纽扣电池在室温下静置 24 h 后进行充放电测试.

1.3 结构表征

用 X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪(X-ray diffractometer, XRD)分析样品的晶相组成,扫描范围 $10^\circ \sim 90^\circ$,扫描速率 $10^\circ \cdot \text{min}^{-1}$.

用 SUPRA TM55 型扫描电子显微镜(scanning electron microscopy, SEM)和 Tecnai G² 20 型透射电子显微镜对材料进行形貌分析.

用 NOVA 2000e 型比表面积测试仪测试样品粉末的比表面积,在 P/P_0 (相对压力) 为 0.05 ~ 0.3 的范围内, P_0 为标准压力,对钛酸锂材料进行比表面积测试。

1.4 电化学性能测试

用武汉蓝电测试系统测试纽扣电池的电化学性能。在电压范围为 1 ~ 2.5 V 下,测试其在 0.2、1、5、10 和 20C 下的实际比容量和 20C 下电池的循环性能。

用瑞士万通 AUTOLAB 电化学工作站测试其交流阻抗谱(EIS),激励电压为 10.0 mV,频率范围为 100 ~ 0.0 Hz。循环伏安曲线以 0.05 mV · s⁻¹ 的扫描速度,1.0 ~ 2.5 V 的电压范围进行扫描。

2 结果与讨论

2.1 相鉴定和形貌表征

为得到材料的晶体结构,对实心钛酸锂材料和空心钛酸锂材料进行 X 射线衍射测试,结果如图 2 所示。实心钛酸锂材料和空心钛酸锂材料均出现非常尖锐的衍射峰,证明经高温热处理后结晶相形成良好。空心钛酸锂材料衍射峰与钛酸锂标准衍射峰(JCPDS 卡 No. 49-0207)的强度和相对位置一致。X 射线衍射结果表明,没有检测到其他结晶相,如

TiO₂ 和 Li₂TiO₃ 的衍射峰,表明这些结晶相不形成或以非晶结构氧化物分散在其中;从图 2 中可以看出实心钛酸锂材料和空心钛酸锂材料的主峰较尖锐,表明空心钛酸锂材料的结晶性能良好。

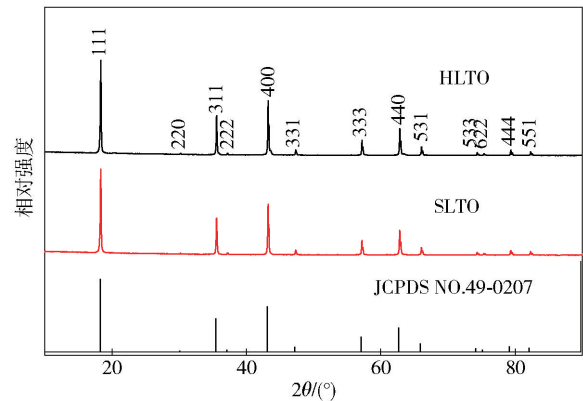


图 2 实心钛酸锂材料和空心钛酸锂材料的 X 射线衍射对比图
Fig.2 Comparison of XRD results of SLTO and HLTO

图 3 是实心钛酸锂材料和空心钛酸锂材料的扫描电镜图。可以看出,通过静电纺丝制备出的实心钛酸锂材料和空心钛酸锂材料,二者直径均为 100 ~ 200 nm,且纤维丝表面具有大量的褶皱。这些褶皱进一步增加了钛酸锂纤维丝的比表面积,有助于电池材料与电解液之间的充分接触,提升其充放电性能。

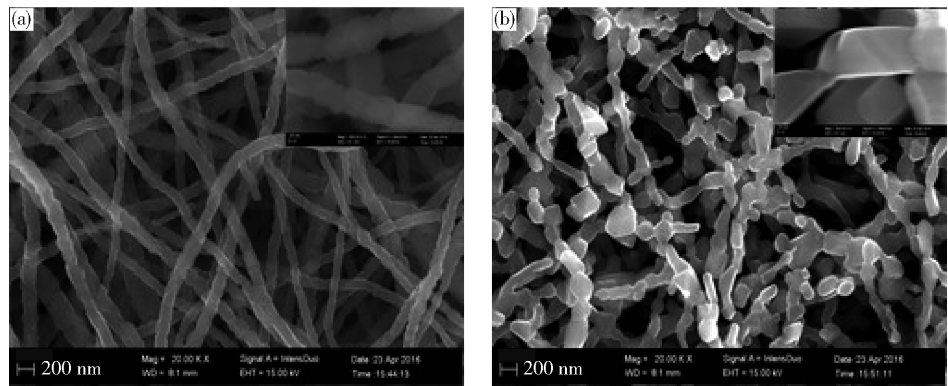


图 3 实心钛酸锂材料(a)和空心钛酸锂材料(b)的扫描电镜图
Fig.3 SEM images of SLTO (a) and HLTO (b)

用 Tecnai G2 20 透射电子显微镜进一步观测空心钛酸锂材料的内部形貌结构,如图 4(a) 和 4(b) 所示。从图 4(a) 中可以看出,纤维丝中间明显存在一条空心通道,直径约为 40 nm。在充放电时锂离子能够从材料内外两侧同时嵌入和脱出,将成倍地提升锂离子的扩散效率,故理论上可以成倍地提高钛酸锂材料在高倍率下的充放电性能。图 4(b) 材料的高分辨图中,钛酸锂的晶格间距清晰可见,约为 0.4728 nm,表明材料的结晶性能良好并与 X 射线衍

射测试相互对应。
比表面积测试结果如图 5 所示,在同一相对压力下空心钛酸锂材料的氮脱附值均比实心钛酸锂材料高。测试结果如表 1,空心钛酸锂材料的比表面积约为实心钛酸锂材料的 1.3 倍。较大的比表面积有利于电极材料和电解液的充分接触,能够有效的增加固液界面反应,对提高电池的电化学性能有较大帮助。

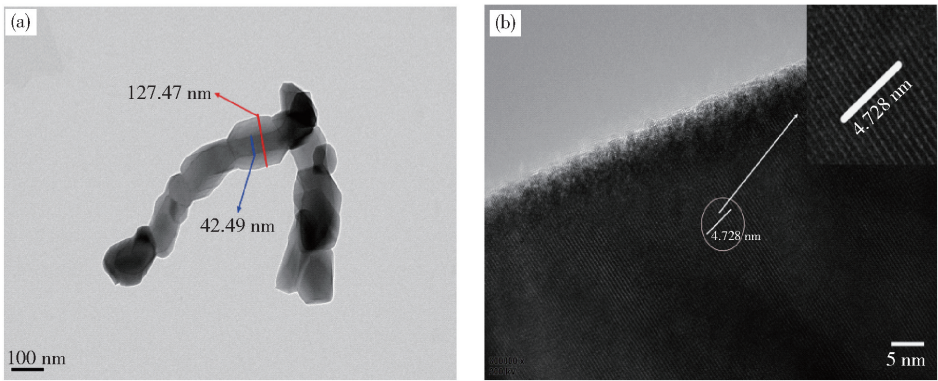


图 4 空心结构钛酸锂的透射电镜图。(a) 形貌图;(b) 晶格条纹图
Fig. 4 TEM images of hollow lithium titanate:(a) topography;(b) lattice fringe pattern

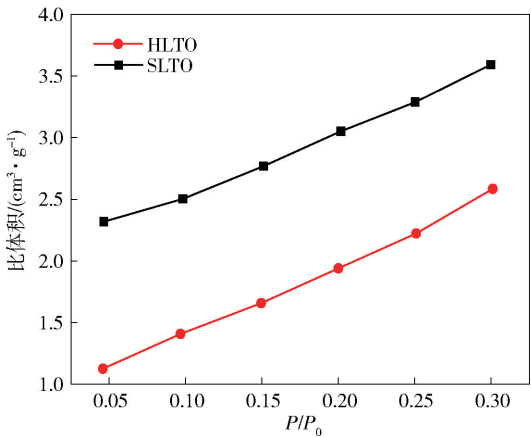


图 5 实心钛酸锂材料和空心钛酸锂材料比体积对比图
Fig. 5 Specific volume curves of SLTO and HLTO

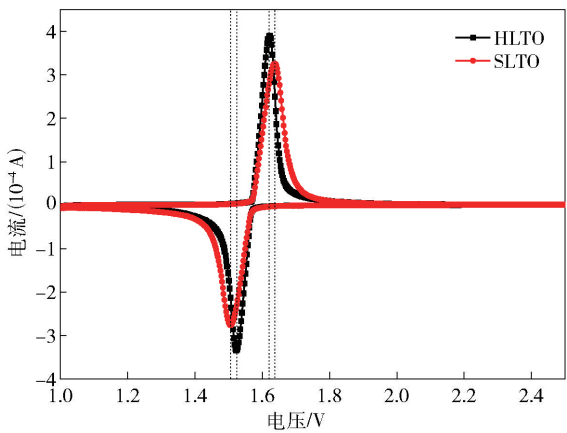


图 6 实心钛酸锂材料和空心钛酸锂材料电池的循环伏安曲线
Fig. 6 Cyclic voltammetry curves of SLTO and HLTO

表 1 实心钛酸锂材料和空心钛酸锂材料比表面积值

Table 1 Specific surface data of SLTO and HLTO

样品种类	比表面积/(m²·g⁻¹)
实心钛酸锂材料	8.502
空心钛酸锂材料	11.156

表 2 实心钛酸锂材料和空心钛酸锂材料循环伏安对比

Table 2 Comparison of cyclic voltammets of SLTO and HLTO

样品	φ_a/V	φ_c/V	$(\varphi_a - \varphi_c)/mV$
空心钛酸锂材料	1.6229	1.5228	100.1
实心钛酸锂材料	1.6376	1.5048	132.8

2.2 电化学性能

图 6 为实心钛酸锂材料和空心钛酸锂材料电池在 1~2.5 V 的电压范围内,以 0.05 mV·s⁻¹ 的扫描速度测得的循环伏安曲线,两样品均出现一对尖锐且可逆的氧化还原峰,表明电极反应具有良好的动力学过程, φ_a 和 φ_c 的峰电位分别代表氧化还原反应的脱锂和嵌锂电位. 而阳极和阴极的电位差($\varphi_a - \varphi_c$)能够反映电化学反应的极化程度. 从表 2 可以看出,空心钛酸锂材料的电位差小于实心钛酸锂材料,表明空心结构增强了钛酸锂材料电化学反应的可逆性,减少了电极极化.

图 7 是实心钛酸锂材料和空心钛酸锂材料电池经过充放电反应后,在 100 kHz~0.01 Hz 的频率范围内测得的交流阻抗曲线. 空心 and 实心结构的钛酸

锂的阻抗谱均是由一个半圆和一条近似 45° 的直线构成,高频区的半圆直径代表了电化学反应阻抗,而 45° 直线代表离子扩散为 warburg 扩散. R_s 代表溶液阻抗, R_{ct} 代表电化学反应阻抗, W 代表扩散过程, CPE 代表常相元件, Nyquist 阻抗谱是以虚部 (Z'') 对阻抗实部 (Z') 做的图,是最常用的阻抗 (Z) 数据表示形式. 由表 3 可以看出,空心钛酸锂材料和实心钛酸锂材料电池的溶液电阻 (R_s) 基本相同;但空心钛酸锂材料电池的电化学反应阻抗远小于实心钛酸锂材料电池,表明空心结构有效改善了钛酸锂纤维材料的内阻,有助于锂离子在电极材料中的传递.

如图 8(a) 所示,由于空心钛酸锂材料和实心钛酸锂材料本身是纳米材料,在低倍率下反应时间充分,故其充放电性能较好,比容量均可达到 170 mA·

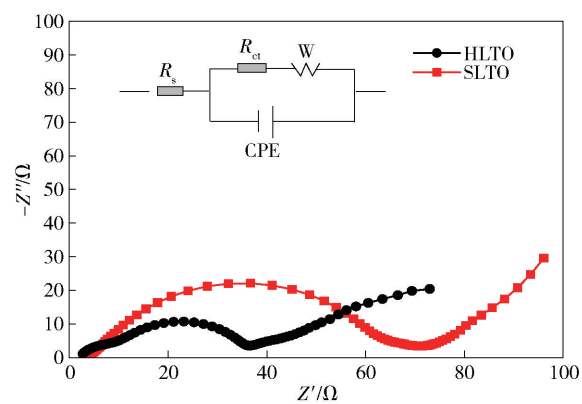


图7 实心钛酸锂材料和空心钛酸锂材料电池交流阻抗图
Fig. 7 Exchange impedance spectroscopy results of SLTO and HLTO

表 3 实心钛酸锂材料和空心钛酸锂材料电池的交流阻抗阻值

Table 3 Fitted EIS data of SLTO and HLTO

阻抗值	R_s/Ω	R_{ct}/Ω
实心钛酸锂材料	6.02	70.26
空心钛酸锂材料	5.38	38.14

$\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 接近钛酸锂的理论比容量; 随着放电倍率的增大, 两者的放电比容量逐渐降低, 到达 20C 倍率时, 实心钛酸锂材料的比容量仅能达到 $90\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 而空心钛酸锂材料却能达到 $130\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 以上, 并且在 20C 倍率下循环 200 周后 (如图 8(b) 所

示), 空心钛酸锂材料的比容量仍保持在 $128\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 倍率性能显著优于实心钛酸锂材料。

从图 8(a) 中, 明显看出随着倍率的增加, 实心钛酸锂材料和空心钛酸锂材料的放电比容量相差越来越大。这可以归结为以下三方面原因:

(1) 从固液界面反应方面, 空心钛酸锂材料的比表面积大于实心钛酸锂材料, 而比表面积越大, 则活性材料与电解液的接触面积越大, 这就使得形成的双电层, 越容易发生电化学反应。

(2) 从锂离子迁移方面, 高倍率下脱嵌锂反应很大程度上受到锂离子迁移的影响, 而实心钛酸锂材料由于锂离子迁移距离较长, 导致中心的钛酸锂晶格中的锂离子越来越难嵌入其中, 比容量下降相对较快; 相反空心钛酸锂材料由于电解液可从内外两侧与活性物质相接触, 锂离子可以从内外同时嵌入钛酸锂, 成倍的减少了锂离子的扩散距离, 从而比容量下降较慢。这一点与扫描电镜电镜图和透射电镜图的观察结果相一致。

(3) 从反应阻抗方面, 由于空心钛酸锂材料比表面积的增加, 使得固液反应界面增多和锂离子扩散迁移距离减少, 为减少电化学反应阻抗起到了重要作用, 从而脱嵌锂反应速率可以得到较大提升, 这与两者的交流阻抗测试结果一致。

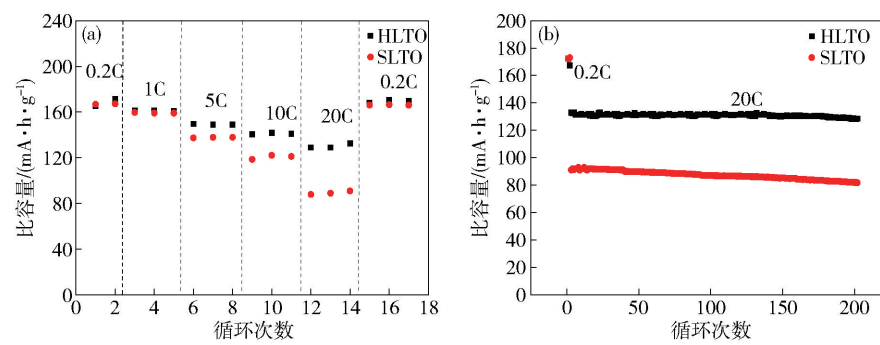


图 8 实心钛酸锂材料和空心钛酸锂材料电池的放电曲线图。(a) 不同倍率比容量图; (b) 高倍率充放电循环图
Fig. 8 Charge-discharge curve graphs for SLTO and HLTO: (a) specific capacity of different rates; (b) charge and discharge cycling curve at high rate

3 结论

- (1) 本文运用同轴静电纺丝法, 合成了孔通道约为 40 nm 的空心钛酸锂纤维丝, 其比表面积是传统静电纺丝纤维的 1.3 倍。
- (2) X 射线衍射图和循环伏安法 (CV) 测试表明: 空心结构的形成不影响钛酸锂的晶体结构, 且充放电过程中的极化较小。
- (3) 交流阻抗曲线表明: 空心钛酸锂具有更小的电化学反应阻抗, 更有利于电化学反应的进行。

(4) 充放电测试结果表明: 在低倍率下, 实心和空心的钛酸锂的电化学性能基本一致, 但在高倍率下时, 空心钛酸锂表现出比实心钛酸锂更好的充放电性能和循环性能。

参 考 文 献

[1] Liu Y X, Hou X Z, Li L X, et al. Application of lithium titanate battery in industrialization of urban transit electric vehicles. *Smart Grid*, 2014, 4: 280
(刘永相, 侯兴哲, 李林霞, 等. 钛酸锂电池在城市公交电动产业化中的应用. *智能电网*, 2014, 4: 280)

- [2] Huang R F. Analysis for the applications of lithium titanate battery in the MW-class energy storage systems. *Energy Storage Sci Technol*, 2015, 4(3): 290
(黄任飞. 钛酸锂电池在兆瓦级储能系统中的应用分析. 储能科学与技术, 2015, 4(3): 290)
- [3] Ni H F, Fan L Z. Developments on spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as anode material. *J Chin Ceram Soc*, 2012, 40(4): 548
(倪海芳, 范丽珍. 尖晶石型 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料的研究进展. 硅酸盐学报, 2012, 40(4): 548)
- [4] Li Z Y, Li J L, Zhao Y G, et al. Influence of cooling mode on the electrochemical properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode materials for lithium-ion batteries. *Ionics*, 2016, 22(6): 789
- [5] Deptuła A, Łada W, Olczak T, et al. Preparation of lithium titanate by sol-gel method. *Nukleonika*, 2001, 46(3): 95
- [6] Zhang Y Y, Wang D, Zhang C M, et al. Research progress on $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as anode material for Li-ion battery synthesized by hydrothermal method. *Chin J Power Sources*, 2014, 38(11): 2202
(张遥遥, 王丹, 张春明, 等. 水热法制备锂离子电池负极材料 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 研究进展. 电源技术, 2014, 38(11): 2202)
- [7] Liu W, Zhang N, Bai Y, et al. Synthesis of lithium-ion battery anode material $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ by the microwave assisted sol-gel method. *J Chin Ceram Soc*, 2010, 38(12): 2279
(刘微, 张妮, 白阳, 等. 微波辅助溶胶-凝胶法合成锂离子电池负极材料 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. 硅酸盐学报, 2010, 38(12): 2279)
- [8] Gong X, Yang J L, Jiang Y L, et al. Application of electrospinning technique in power lithium-ion batteries. *Prog Chem*, 2014, 26(1): 41
- [9] Li X L, Zhang Y, You Y H, et al. Ionothermal synthesis and electrochemical properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material. *J Chin Ceram Soc*, 2013, 41(1): 7
(李学良, 张杨, 尤亚华, 等. 离子热法制备 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料及其电化学性能. 硅酸盐学报, 2013, 41(1): 7)
- [10] Haridas A K, Sharma C S, Rao T N. Electrochemical performance of lithium titanate submicron rods synthesized by sol-gel/electrospinning. *Electroanalysis*, 2014, 26(11): 2315
- [11] Yu Q, Wang M, Chen H. Fabrication of ordered TiO_2 nanoribbon arrays by electrospinning. *Mater Lett*, 2010, 64(3): 428
- [12] Zhang W H, Liu C K, Sun R J, et al. Effect of electrospinning parameters on diameter and orientation of nanofiber. *Synth Fiber China*, 2011, 40(1): 38
(张妮华, 刘呈坤, 孙润军, 等. 静电纺参数对纳米纤维直径及定向性的影响. 合成纤维, 2011, 40(1): 38)
- [13] Cho Y, Lee S, Lee Y, et al. Spinel-layered core-shell cathode materials for Li-ion batteries. *Adv Energy Mater*, 2011, 1(5): 821
- [14] Vaseashta A. Controlled formation of multiple Taylor cones in electrospinning process. *Appl Phys Lett*, 2007, 90(9): 093115-1
- [15] Moghe A K, Gupta B S. Co-axial electrospinning for nanofiber structures: preparation and applications. *Polym Rev*, 2008, 48(2): 353